

道内で発生した水道水へのジクロロメタン混入事故事例についての検証： 気相から水相へのジクロロメタンの分配について

The Accident on the Tap Water Quality Contaminated with Dichloromethane in Hokkaido:
Distribution of Dichloromethane from Gas Phase into Water Phase

千葉 真弘 伊藤八十男

Masahiro CHIBA and Yasoo ITOH

Key words : dichloromethane (ジクロロメタン) ; tap water (水道) ; Hokkaido (北海道) ; gas-liquid distribution (気液分配) ; contamination (混入)

2005年2月、北海道三笠市にある桂沢水道企業団桂沢浄水場より供給された水道水への、ジクロロメタンの混入事例が発生した¹⁾。ジクロロメタンは、国際がん研究機関(IARC)ではGroup 2B(人に対して発がん性の可能性のあるもの)に分類されており、その毒性評価等を考慮の上、水道水質基準項目として設定されている(基準値0.02 mg/L)²⁾。この事例では、浄水場の浄水から最高で1.28 mg/Lのジクロロメタンが検出され、給水区域である5市町村では3~4日間にわたり、飲用する場合には煮沸を行うなどの制限が実施された。同年3月には事故調査委員会が設置され、当所職員も委員の委嘱を受けて参加し、原因の究明にあたった。

本道は寒冷地であることから、他の地域と異なり浄水場における浄水施設はすべて建屋内に設けられている。当時桂沢浄水場では、浄水場沈澱池建屋内の内壁及び天井の塗装剝離工事が行われており、その際ジクロロメタンを含有する剝離剤が用いられていた。5日間にわたり、計400 kgの剝離剤が使用されたが、工事中も通常と同様の浄水処理が行われていたため、この塗装剝離工事がジクロロメタン混入事故の要因として考えられた。混入の経路として次の2つが想定された。

(1)ジクロロメタンを含む剝離剤が、着水井または沈澱池に直接混入した。

(2)建屋空間内に気化したジクロロメタンが、着水井または沈澱池水に分配・溶解した。

建屋内の養生の状況等から、最終的に事故調査委員会は気相からの混入事例として結論した。本報告は、事故調査委員会における事故原因の究明の際、当所にて行った混入経路の推定と模擬実験の結果についてまとめたものである。

方 法

1. 試 薬

ジクロロメタンは、関東化学(株)製特級を用いた。水は、水道水をAutostill WA53(ヤマト科学(株)製)により蒸留及びバイオン交換した精製水を、使用直前に約1時間煮沸し、放冷したものを用いた。ヘキサンは関東化学(株)製水質試験用を用いた。

2. 気相から水相への分配実験

内容積12.9 Lまたは11.0 Lのガラス製デシケータの底部に水1 Lを入れ、Fig. 1に示すように目皿をのせ、その上に時計皿を置いた。時計皿上に、マイクロシリンジを用いてジクロロメタンをのせ、直ちに蓋をして密閉した。時計皿上のジクロロメタンについては速やかに揮発したことを確認した。なお、目皿は複数の穴が開いているものを使用し、気相中に揮発したジクロロメタンの拡散を阻害しな

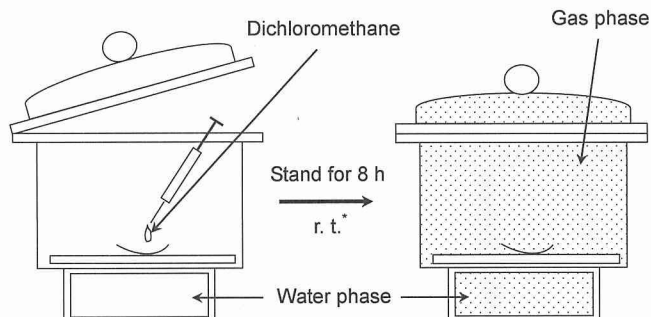


Fig. 1 Experimental Scheme for Distribution of Dichloromethane from Gas Phase into Water Phase

*r.t.: room temperature

いよう配慮した。密閉したデシケータを室温で8時間静置した後、デシケータ内部の水の一部を素早く採取し、ジクロロメタン濃度を測定した。実験条件を Table 1 に示す。

3. 水相中のジクロロメタン濃度の測定

水相中のジクロロメタン濃度は、平成 15 年厚生労働省告示第 261 号に準じ³⁾、パージ&トラップガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) により定量を試みたが、水に溶解したジクロロメタンが非常に高濃度であったため、通常の測定上限を大幅に超え、測定できなかった。そこで、上水試験方法 1985 年版に準じ⁴⁾、溶媒抽出ーガスクロマトグラフ法で測定を行うこととした。使用装置及び測定条件は以下のとおりである。

(1) 装 置

GC：アジレント製 6890 N

検出器：ECD 検出器 (⁶³Ni, 555 MBq)

(2) GC 条件

注入口：オンカラム注入

インジェクター：アジレント製 7683

GC カラム：J & W 製 DB-5MS (30 m×0.25 mm×1 μm)

昇温条件：60°C (0.1 min)→2°C/min→70°C→50°C/min→200°C (1 min)

キャリアガス：He (1.2 mL/min)

検出器温度：300°C

メイクアップガス：N₂

結 果 と 考 察

1. 建屋内部の状況と混入経路の推定

本道は寒冷地であることから、浄水施設はすべて建屋内に存在しており、剥離塗装工事が行われた桂沢浄水場についても、浄水施設は建屋内に設置されている。当時桂沢浄水場では、剥離塗装工事の施工中でも浄水処理が行われていた。そのため剥離剤及び剥離塗膜等の直接混入により水が汚染されることを防ぐための措置が施されていた。2 基の沈澱池の上には足場が組まれ、その上面は異物等が混入しないよう 2 重のブルーシートで覆われ、シートの下端は粘着テープで床面に固定されていた（ただし、着水井の上部は開放されていた）。こうしたことから、ジクロロメタンを含む剥離剤が、着水井または沈澱池に直接混入した可能性は少ないと考えられた。

一方、剥離剤の主成分であるジクロロメタンは、沸点が

約 40°C の気化しやすい物質であることから、剥離剤中のジクロロメタンはほとんどすべてが揮散したと考えられる。日中の剥離工事施工中は窓を開け、2 台の排風機により強制換気を行っていた。また、作業員周辺には数台の送風機が配置され、室内の空気は循環されていた。これらの状況から、作業の進行に応じて屋内気相中ジクロロメタン濃度は一定ではないが、十分に均一化されていたと推定された。作業終了後は、窓は閉められ、強制換気は停止されていた。なお、建屋内の着水井には常に新しい原水が流入し、沈澱池水も滞留していたわけではないが、沈澱池 1 基の日中 1 時間当たりの平均配水量 (約 570 m³/h) と、池の表面積 (272 m²) から、沈澱池水面を通過する水の線速度は 0.58 mm/s と計算された。この値は、沈澱池における水の流れが非常に緩やかであることを示しており、気相中のジクロロメタンが水相へと溶け込むには十分の時間であると思われる。そのため、建屋空間内に気化したジクロロメタンが、着水井または沈澱池水に分配・溶解した可能性が考えられた。

2. ジクロロメタンの気相から水相への分配

気化しやすい物質の水への溶解はヘンリーの法則⁵⁾に従うが、これは静止した 2 相間の平衡を扱ったものであり、流水への溶解を推定するのは困難であるため、水は静止しているものとして分配溶解の可能性を検討した。

容積 V_g (m³) の空間にある気体が存在しており、その気相中濃度を C_g⁰ (mol/m³) とする。この気相が、容積 V_w (m³) の水と接触し、気体が水に溶解して平衡に達したときの気体の水中濃度を C_w (mol/m³)、気相中の気体の濃度を C_g (mol/m³) とする。気相と水相とは密閉されており、気体の外部への漏出はないとすると、気相中の気体の初濃度 (C_g⁰) と、平衡時における気相、水相の濃度及び容積の間には次の関係が成立する。

$$C_g^0 \cdot V_g = C_g \cdot V_g + C_w \cdot V_w \quad (1)$$

温度 T における気体の気液分配係数 K は

$$K = C_g / C_w \quad (2)$$

で示され、(1)、(2) より平衡時の気体の水相中濃度は次式で与えられる。

$$C_w = C_g^0 / (K + V_w / V_g) \quad (3)$$

ヘンリーの法則より気相中の気体の分圧 P_g (Pa) は

$$P_g = H \cdot C_w \quad (4)$$

である (H はヘンリー定数 (Pa・m³/mol))。

気体の状態方程式より、1 気圧のもとでは

Table 1 Experimental Condition for Distribution of Dichloromethane

No.	Injection volume (μL)	Vessel volume (L)	V _w /V _g	Initial concentration (Gas phase, g/m ³)	Standing time (h)
1	40	12.9	0.084	4.46	8
2	80	11.0	0.100	10.6	8
3	120	11.0	0.100	15.9	8
4	160	12.9	0.084	17.8	8

Table 2 Experimental Results for Distribution of Dichloromethane

No.	Initial concentration (Gas phase, g/m ³)	Concentration (Water phase, mg/L)		Recovery ratio (%)
		Theoretical	Experimental	
1	4.46	20.6	17.1	83.2
2	10.6	45.6	39.1	85.8
3	15.9	68.4	59.6	87.2
4	17.8	82.2	67.5	82.1

$$P_g \cdot V_g = n_g \cdot RT \quad (5)$$

(n_g は気体の mol 数, R は気体定数 (=8.314 Pa・m³/mol・K), T は絶対温度 (K))

両辺を V_g で割ると, $n_g/V_g = C_g$ より

$$P_g = C_g \cdot RT \quad (6)$$

従って, 気液分配係数は(2), (4), (6)式より

$$K = H/RT \quad (7)$$

となり, 平衡時の気体の水相中濃度は(3), (7)式より

$$C_w = C_g^0 / (H/RT + V_w/V_g) \quad (8)$$

となる。

気相中のジクロロメタンの水への溶解を推定するため, はじめに気相中のジクロロメタン濃度の推算を行った。沈澱池建屋平面は 17.63 m×34.48 m の長方形であり, 着水井 (8.96 m×22.24 m) と隣接しており, 沈澱池と着水井の間に障害物はない。そこで, 沈澱池建屋の沈澱池部分の面積に着水井部分の面積を加え, 池面上の高さ (4.35 m) を乗じることにより, 建屋全体の容積を 3511 m³ と見積もった。この空間に 20 kg の剝離剤 (ジクロロメタン含有率; 85%) 1 缶が完全に揮散した場合, 17 kg のジクロロメタンが建屋空間に存在することになる。17 kg のジクロロメタンは 200.2 mol に相当し, 1 気圧, 25°Cでの気相中濃度は 0.0570 mol/m³ (=4.842 g/m³=1394 mg/L) となる。

例えば気相容積 V_g を 1000 m³, 水相容積 V_w を 100 m³ とし, 気相中のジクロロメタンの初濃度 C_g^0 を 4.84 g/m³ (=0.057 mol/m³) と仮定した場合, 温度 25°Cでのヘンリー定数 329 Pa・m³/mol より, 平衡時における水相中のジクロロメタン濃度 C_w は

$$C_w = 0.245 \text{ mol/m}^3 = 20.8 \text{ mg/L}$$

となる。揮発性が高いジクロロメタンであっても, 静止した密閉系で気相中濃度が相当高濃度の場合には, かなりの量が水相へ分配すると推定される。つまり, 水道水中から基準値を超えるジクロロメタンが検出されたことを, 理論上支持している。

3. モデル実験

Table 1 に示した条件に基づき気相から水相への分配を行った後, 水相のジクロロメタン濃度を測定した結果を Table 2 に示す。水相中ジクロロメタン濃度の実測値は, 気相中の初濃度の増加に伴いほぼ直線的に増加し, 計算値の 82~87%であった。この結果は, 静止系においては気相中のジクロロメタンの一部が水中へ移行することを示しており, 理論計算は概ね妥当であることがわかった。

工事施工中の建屋内空間のジクロロメタン濃度が実際にはどの程度であったのかは不明であるが, 検証実験の結果から, 桂沢水道企業団桂沢浄水場で発生したジクロロメタン混入事故の原因は, 空気中に揮散したジクロロメタンが着水井または沈澱池内の流水に溶解したためであると推察された。

文 献

- 1) 稲富久昌, 斉藤卓也: 衛生工学シンポジウム論文集, 13, 51-54 (2005)
- 2) 厚生労働省令第 101 号「水質基準に関する省令」, 平成 15 年 5 月 30 日
- 3) 厚生労働省告示第 261 号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」, 平成 15 年 7 月 22 日
- 4) 日本水道協会: 上水試験方法 1985 年版, 日本水道協会, 東京, 1986, pp.487-489
- 5) 吉田仁志, 多賀光彦編: 化学講義資料, 三共出版, 東京, 1981, p.57